

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2/7/5
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007185646

WPI Acc No: 1987-182655/198726

Mfg. silica gel of narrow pore size distribution - by gelling silica hydrosol, treating with acid soln, washing with water, adjusting pH and hydrothermally treating

Patent Assignee: OSAKA SODA KK (OSAS)

Number of Countries: 01 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62113713	A	19870525	JP 85255551	A	19851114	198726 B
JP 91024409	B	19910403	JP 85255551	A	19851114	199117

Priority Applications (No Type Date): JP 85255551 A 19851114

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62113713	A		5		

Abstract (Basic): JP 62113713 A

Silica gel is produced by gelling silica hydrosol formed by reaction of alkali silicate aq. soln. and mineral acid soln., treating silica hydrogel with acid soln. at pH under 2.5, washing with water, adjusting pH at 4-9 in buffer soln. and treating hydrothermally.

Silica hydrosol is formed at 0-30 deg. C, e.g., 5-25 deg. C from alkali silicate, e.g., sodium silicate or potassium silicate soln. and acid soln. of H₂SO₄ or H₃PO₄. pH of silica hydrosol is adjusted to 3.0-6.0, e.g. 4.0-5.5. Silica hydrosol is left at room temp. for over 10 hours to form hydrogel. Spherical silica hydrogel is obtd. by dispersing silica hydrosol in non-aq. organic solvent. Silica hydrogel is treated at over 50 deg. C., e.g., over 80 deg. C for 1-5 hours with acid soln., e.g., HCl or H₂SO₄ to prevent growth of prim. particles and to remove impurities in hydrogel. Hydrogel after treatment with acid soln. is washed with water till pH become over 3.5. Hydrothermal treatment is carried out at 50-200 deg. C., e.g., 70-180 deg. C for 0.5-100 hours, e.g., 1-10 hours.

ADVANTAGE - Silica gel with narrow pore distribution is produced stably.

Derwent Class: E36

International Patent Class (Additional): C01B-033/15

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-113713

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月25日

C 01 B 33/154

6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 シリカゲルの製造法

⑮ 特 願 昭60-255551

⑯ 出 願 昭60(1985)11月14日

⑰ 発 明 者	徳 田	晋 吾	西宮市甲陽園本庄町6番50-473号
⑱ 発 明 者	辻 村	英 昭	箕面市大字栗生間谷1352 第2住宅9-203
⑲ 発 明 者	峯 本	貴 之	尼崎市常吉字三百田1の5
⑳ 発 明 者	畑	彰	尼崎市常吉字三百田1の5
㉑ 出 願 人	大阪曹達株式会社		大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
㉒ 代 理 人	弁理士 門 多 透		

明 細 書

1. 発明の名称 シリカゲルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸溶液との反応により生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、得られたシリカヒドロゲルをpH 2.5以下の酸溶液中で処理し、水洗後緩衝作用を有する水溶液中でpH 4~9に調整して水熱処理を行うことを特徴とする安定した品質のシリカゲルの製造法。

(2) 水熱処理時の緩衝液としてリン酸塩系、クエン酸塩系の緩衝剤を使用するシリカゲルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は安定した品質のシリカゲルの製造法に関する。

(従来の技術)

シリカゲルは古くより吸湿剤、乾燥剤等に広く用いられており、最近では触媒担体、クロマトグラフィーの充填剤等にも用いられるに伴って要求される品質も厳しくなっている。例えばクロマト

グラフィーの充填剤として用いた場合はシリカゲルの細孔径、細孔径分布、細孔容量等がクロマトグラフィーの分離性能を大幅に左右し、また機械的強度が充填剤の寿命と関係する。特にシリカゲルは無定形物質である故、製造方法やその条件を変えることにより表面積、細孔容量、細孔径、機械的強度等の物性値を容易に調整しうる。しかしながらこれらの物性値を支配する要因が非常に多いため、一定性能を有するシリカゲルを再現性よく製造することは甚だ困難であった。

通常シリカゲルはケイ酸ソーダと鉱酸との反応により生成されたシリカゾルをゲル化し洗滌、濾過、乾燥することによって製造される。この際、細孔容量の大きなシリカゲルを製造するためシリカヒドロゲルを高温、高pHの水中で水熱処理する方法、シリカヒドロゲルを有機酸で処理する方法(特開昭44-23011号)、シリカヒドロゲルを水熱処理後、酸処理する方法(特開昭58-135119号)等が知られているが品質の安定化という面では未だ不十分であった。

(発明の目的)

本発明は上記の点に鑑み、細孔分布の狭い均質で安定した再現性のあるシリカゲルの製造法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明はすなわちケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸との反応により生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、得られたシリカヒドロゲルをpH 2.5以下の酸溶液で処理し、水洗後緩衝作用を有する水溶液中でpH 4～9に調整して水熱処理を行うことを特徴とする安定した品質のシリカゲルの製造方法である。

本発明に用いられるケイ酸アルカリとしてはけい酸ナトリウム又はけい酸カリウムの水溶液が好ましく、価格及び中和に要する酸の量の少いことから最も好ましいのはJIS 3号のけい酸ナトリウム水溶液である。けい酸アルカリと反応させる鉱酸としては例えば硫酸、リン酸等の多塩基酸が好ましく、より安定したヒドロゾルが得られる。

有機酸は最終製品に残留した場合に例えばクロ

ロゲルとすることができる。又はシリカヒドロゾルをそのまま静置してブロック状のシリカヒドロゲルとすることもでき、製品の用途に応じてヒドロゲルの形状は種々変化させることが可能である。形成されたヒドロゲルは機械的強度が十分大になるまで通常は室温で10時間以上静置するのがよい。

形成されたシリカヒドロゲルは、球状のものはそのまま、ブロック状のものは所定の大きさに破碎後、pH 2.5以下の酸溶液で50℃以上、好ましくは80℃以上で1～5時間酸処理を行う。

用いる酸溶液としては鉱酸、例えば塩酸又は硫酸がよい。この酸処理は一次粒子の成長を抑制し、ヒドロゲル中の不純分を除去する目的で行うもので、またこの酸処理を行うことによりこの工程以前において製品シリカゲルの物性に関与する因子、例えばシリカ濃度、シリカゾルのpH等の変動による影響を抑制する作用を有する。pHが2.5を超えると酸処理の効果が十分でない。適当な酸濃度は0.01～10N、好ましくは0.1～5N程度である。

マトグラフィーの充填剤に用いるとクロマトグラフのノイズとなる腐れがあるので適当でない。この反応により生成したシリカヒドロゾルの最終pHは3.0～6.0、好ましくは4.0～5.5に調整する。この範囲未満ではシリカヒドロゲルの機械的強度の発現に長時間を要し、後続工程の取扱いに困難を伴う。またこの範囲を超えると、ゲル化時間が極端に短くなり部分的に不均一な個所を生じ易く、均質なヒドロゾルの生成が難しくなる。

ヒドロゾルの生成温度は0～30℃、特に5～20℃の範囲が好ましい。

最終のヒドロゾル状態におけるSiO₂濃度は4～20重量%、好ましくは5～10重量%となるよう原料濃度を調整する。SiO₂濃度が小さすぎるとヒドロゲルの機械的強度が減少しゲルマトリックスの歪が増大して最終シリカゲル製品が脆くなり、またSiO₂濃度が大きすぎると不均質なヒドロゾルが生成し易くなる。

このようにして生成したシリカヒドロゾルは非水性の有機溶媒中に分散させて球状のシリカヒド

ロゲルは少くともpH 3.5又はそれ以上となるまで水洗して溶出した不純物を除去する。この水洗が不十分であると後の水熱処理工程でpHを一定に保持する事が困難となる。

このように本発明において上記の酸処理工程は必須であるが、次いで行われる水熱処理工程は最も重要である。

すなわちこの水熱処理工程はシリカゲルの表面積、細孔径、細孔容積等の物性値を最終的に所定の範囲に調整するために行われ、本発明においては緩衝作用を有する水溶液中でシリカヒドロゲルのpHを4.0～9.0好ましくは5.5～8.5の範囲に厳密に調整することにより、このような緩衝液を用いない場合に比べシリカゲル製品の均質化に著効のあるという知見が得られたものである。

このような緩衝作用を有する液としては通常のpH調整剤たとえばリン酸塩系、クエン酸塩系の緩衝剤が好ましく用いられるが、それ以外にアルカリと酸との水溶液で逐時調整してもよい。

水熱処理温度は50～200℃、好ましくは70～

180℃であり処理時間は 0.5～100時間であり実用的には 1～10時間の範囲が適当である。

水熱処理時のpHが上記範囲未満ではシリカゲル細孔径の調整効果が無くなり、また上記範囲を超えるとシリカゲルの溶解度が大きくなり、シリカゲルのマトリックスが破壊されヒドロゲルの均質性が損われる。

一般に水熱処理時の温度が高い程、また処理時間の長い程、pHの高い程シリカゲルの表面積は小さくなり、平均細孔径は大きくなる。

本発明方法により水熱処理を80℃で2時間行った場合の水熱処理のpHと生成するシリカゲルの表面積及び平均細孔径との関係を第1図に示す。また本発明方法により水熱処理時のpHを6.2とした場合の水熱処理時間及び温度と生成するシリカゲルの平均細孔径の関係を第2図に示す。

水熱処理後、シリカゲルは脱イオン水で水洗して塩類等を完全に除去し、100～150℃で乾燥し、更に必要に応じて粉碎、分級して製品化する。

本発明方法によって得られたシリカゲルおよび

行った。その後これらの試料を脱イオンで十分水洗後120℃で乾燥し得られたシリカゲルの物性値を表-1に示す。

なおシリカゲルの表面積及び細孔容量の測定は濃淡アイオニックス(株)製のQUANTASORBにより行い、また平均細孔径は次式により算出した。

$$d = 4 \times V / S \times 10^4$$

d : 平均細孔径 (Å)

V : 細孔容量 (ml/g)

S : 表面積 (ml/g)

表-1

試料No	表面積 (ml/g)	細孔容量 (ml/g)	細孔径 (Å)
1	480	0.83	69
2	477	0.84	71
3	462	0.85	74

実施例2

濃度20%の硫酸中に2.5倍に希釈したJIS3号けい酸ナトリウムを添加して、pHがそれぞれ3.5、4.0、5.0のシリカヒドロゾルを生成した。

従来品の細孔分布を第3図に示す。

以下実施例、比較例により本発明を説明する。

尚例中%はいずれも重量基準である。

実施例1

濃度20%の硫酸550g中に2.5倍に水で希釈したJIS3号けい酸ナトリウム1850gを徐々に添加してpH4.5のシリカヒドロゾルは(SiO₂

8.9%)を生成する。ヒドロゾルは約10分後にゲル化するが、更に一夜放置後、粗碎して1Nの硫酸中で80℃、2時間酸処理を行い、酸処理後のヒドロゲルをpH5になるまで水洗した。このヒドロゲルを3分割して試料No.1、No.2、No.3とした。次いで試料No.1はリン酸塩系緩衝剤(リン酸二水素カリウム/リン酸水素二ナトリウム)により、試料No.2はクエン酸塩系緩衝剤(クエン酸ナトリウム/水酸化ナトリウム)によりそれぞれpH6.5に保持しつつ80℃、2時間水熱処理を行った。また試料No.3は水酸化ナトリウム溶液及び硫酸をそれぞれ少量づつ数回に分けて添加しpH6.5に保持しつつ同様の水熱処理を

これらを実施例1と同様の条件でヒドロゲル生成、酸処理及び水洗を行いpH6.5の同じリン酸塩水溶液中で80℃、2時間の水熱処理を行った(試料4、5、6)。その後の処理は実施例1と同様にして得られたシリカゲルの物性値を表-2に示す。

表-2

試料No	pH (シリカゾル)	表面積 (ml/g)	細孔容量 (ml/g)	細孔径 (Å)
4	3.5	470	0.81	69
5	4.0	482	0.81	67
6	5.0	476	0.84	71

表-2によりケイ酸ナトリウムと酸との反応により生成したシリカゾルのpHが相違しても水熱処理時のpH等の条件を一定に保持すれば安定した物性値を有するシリカゲルを製造することが判る。

実施例3

濃度20%の硫酸と3号けい酸アルカリとの反応により生成するシリカヒドロゾル中のSiO₂濃度がそれぞれ8.3%、12.3%、15%になる様、上記けい酸アルカリ濃度を調整してシリカヒドロゾ

ル3種類作成した(試料7, 8, 9)。各試料のその後の処理は水熱処理時の温度を90℃, pH 6.5のリン酸塩溶液中で2時間行った以外は実施例1と同様にして得られたシリカゲルの物性値を表-3に示す。

表-3

試料 No	SiO ₂ 濃度 (%, シリカゾル)	表面積 (m^2/g)	細孔容量 (ml/g)	細孔径 (Å)
7	8.3	430	0.87	81
8	12.3	405	0.83	82
9	15.1	411	0.87	85

表-3により他の条件を一定にすればシリカゲルの物性はシリカゾル中のSiO₂濃度の影響を殆んど受けないことが判る。

比較例1

実施例2と同様にして生成シリカヒドロゾルのpHを3.5, 4.0, 5.0の3つの試料をつくり(試料No 10, 11, 12), これらのヒドロゾルより酸処理を行わない以外は実施例3と全く同様の条件で得られたシリカゲルの物性値を表-4に示す。

表-4

試料 No	pH (シリカゾル)	表面積 (m^2/g)	細孔容量 (ml/g)	細孔径 (Å)
10	3.5	517	0.79	52
11	4.0	576	0.80	56
12	5.0	463	0.82	71

すなわち酸処理を省略した場合は、ヒドロゾルのpHにより特に表面積、細孔径の物性値に変化を生じ安定した品質が得られない。

比較例2

実施例2と同様にしてpHがそれぞれ3.5, 4.0, 5.0のシリカヒドロゾルを生成しゲル化後、酸処理までの工程を同様に行った後、ヒドロゲルを3分割して洗浄液のpHがそれぞれ3.5, 4.0, 5.5まで水洗した(試料No 13, 14, 15)。次いで脱イオン水中に各試料を投入しそれぞれのスラリー液のpHが6.5になるよう水酸化ナトリウム溶液を添加して調整した後、80℃で2時間水熱処理を行い水洗、乾燥して得られたシリカゲルの物性値を表-5に示す。

表-5

試料 No	pH		表面積 (m^2/g)	細孔容量 (ml/g)	細孔径 (Å)
	洗浄液	水熱処理後			
13	3.5	4.1	489	0.68	56
14	4.5	4.8	461	0.79	68
15	5.5	5.7	448	0.92	82

この様に緩衝溶液を用いなかった場合は、水熱処理中のpHの変化が大きく目的とする製品の物性値を得るための条件設定が困難であることが判る。

(発明の効果)

本発明法によればケイ酸アルカリと鉱酸との反応により生成されたシリカゾルをゲル化し得られたシリカゲルをpH 0~2.5にて酸処理し、さらに緩衝液の存在下でpH 4~9に調整して水熱処理を行うことにより第3図に示されるようにシャープな細孔分布を有する安定した品質のシリカゲルを製造することができる。また水熱処理時のpHを緩衝液により任意に調整することにより所望の物性値を有するシリカゲルが得られるので、種々の用途に応じた特性のシリカゲルを容易に製

造できるという利点がある。本発明法は特にクロマトグラフィー用充填剤に使用するシリカゲルの製造法として有用である。

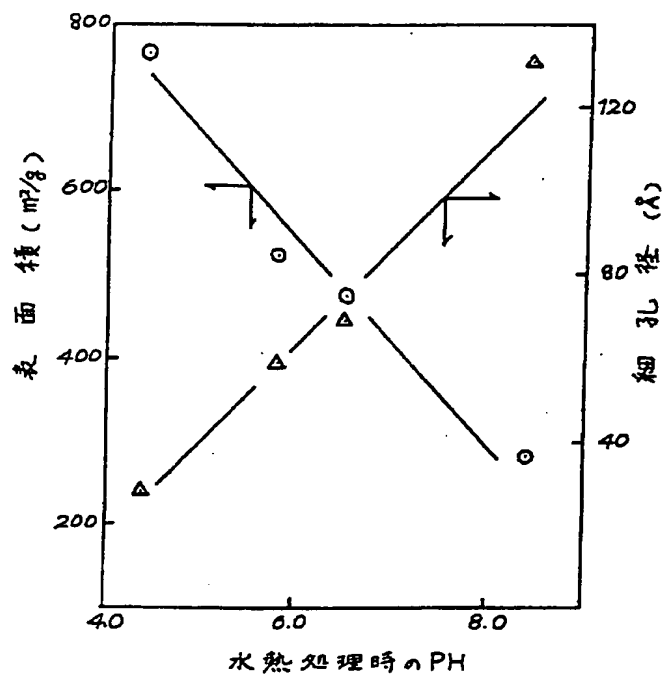
4. 図面の詳細な説明

第1図、第2図は本発明法によるシリカゲルの物性を示すグラフで、第1図は水熱処理時のpHによる表面積及び細孔径の關係図、第2図は水熱処理時間と平均細孔径との關係図である。第3図は本発明法によるシリカゲルと従来品との比較(細孔径と累積細孔容量の關係)を示すグラフである。

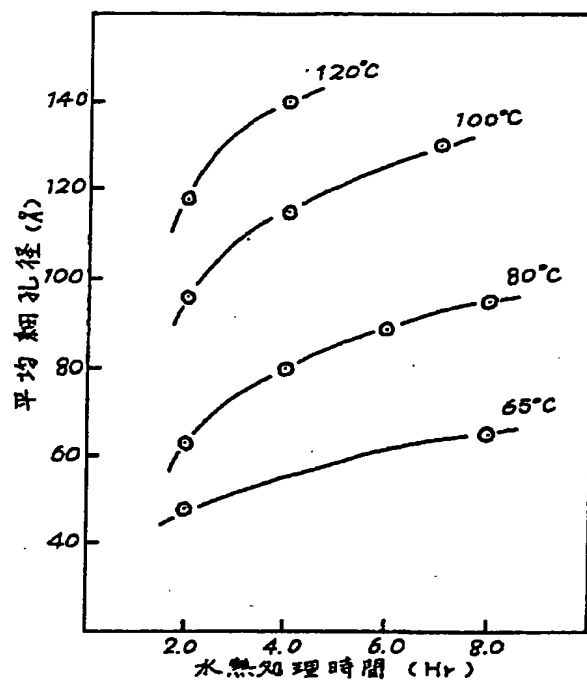
第3図において1…本発明品(平均細孔径59Å), 2…同(平均細孔径120Å), 3…従来品(商品名 Kieselgel 60), 4…同(商品名 Kieselgel 100),

出願人 大阪曹達株式会社
代理人 弁理士 門多 透

第 1 図



第 2 図



第 3 図

